



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**  
**CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)   
**1-0022007**

(51)<sup>7</sup> **D06N 3/00, 3/14**

(13) **B**

---

|                                                                                                                             |                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| (21) 1-2014-00862                                                                                                           | (22) 10.09.2012               |
| (86) PCT/EP2012/067635 10.09.2012                                                                                           | (87) WO2013/041397 28.03.2013 |
| (30) PCT/CN2011/079951 21.09.2011 CN                                                                                        |                               |
| (45) 25.10.2019 379                                                                                                         | (43) 27.10.2014 319           |
| (73) BASF SE (DE)<br>67056 Ludwigshafen, Germany                                                                            |                               |
| (72) Franz Xaver REDL (DE), Andreas EMGE (DE), YueXia FENG (CN), Cheun-Gwo CHEN (TW), Xiao-Kun YANG (CN), Oliver REESE (DE) |                               |
| (74) Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)                                                       |                               |

---

(54) **QUY TRÌNH SẢN XUẤT DA NHÂN TẠO**

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất da nhân tạo bao gồm lớp phủ trên cùng, lớp polyuretan và lớp nền tùy ý, quy trình này bao gồm các bước i) chuẩn bị lớp tách, ii) phủ một hoặc nhiều lớp phủ trên cùng lên lớp tách để tổng độ dày lớp phủ trên cùng nằm trong khoảng từ 1 đến 500  $\mu\text{m}$ , iii) phủ các thành phần hệ polyuretan thứ nhất bao gồm thành phần isoxyanat (A) và thành phần rượu polyhydric (B) lên lớp phủ trên cùng để tạo ra lớp polyuretan thứ nhất, trong đó chỉ số isoxyanat của các thành phần hệ polyuretan thứ nhất nằm trong khoảng từ 101 đến 140, iv) tùy ý phủ các thành phần hệ polyuretan khác lên lớp polyuretan thứ nhất để tạo ra các lớp polyuretan khác, v) tùy ý phủ lớp nền lên các thành phần hệ polyuretan, vi) hóa cứng các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan, và vii) tách lớp tách ra khỏi lớp phủ trên cùng, trong đó tổng độ dày của lớp polyuretan thứ nhất và tùy ý các lớp polyuretan khác nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20 mm và các thành phần hệ polyuretan không có dung môi. Sáng chế còn đề cập đến da nhân tạo có thể thu được bằng quy trình này và đến da nhân tạo để sử dụng làm các nguyên liệu phía trên cho giày dép.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất da nhân tạo bao gồm lớp phủ trên cùng, lớp polyuretan và lớp nền tùy ý, quy trình này bao gồm các bước i) chuẩn bị lớp tách, ii) phủ một hoặc nhiều lớp phủ trên cùng lên lớp tách để tổng độ dày lớp phủ trên cùng nằm trong khoảng từ 1 đến 500  $\mu\text{m}$ , iii) phủ các thành phần hệ polyuretan thứ nhất bao gồm thành phần isoxyanat (A) và thành phần rượu đa chức (B) lên lớp phủ trên cùng để tạo ra lớp polyuretan thứ nhất, trong đó chỉ số isoxyanat của các thành phần hệ polyuretan thứ nhất nằm trong khoảng từ 101 đến 140, iv) tùy ý phủ các thành phần hệ polyuretan khác lên lớp polyuretan thứ nhất để tạo ra các lớp polyuretan khác, v) tùy ý phủ lớp nền lên các thành phần hệ polyuretan, vi) hóa cứng các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan, và vii) tách lớp tách khỏi lớp phủ trên cùng, trong đó tổng độ dày của các lớp polyuretan thứ nhất và các lớp polyuretan tùy ý khác nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20 mm và các thành phần hệ polyuretan là không có dung môi. Sáng chế còn đề cập đến da nhân tạo có thể thu được bằng quy trình này và đề cập đến da nhân tạo để sử dụng làm các nguyên liệu phía trên cho giày dép, hàng dệt và/hoặc đồ đạc.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Việc sử dụng nhựa polyuretan để sản xuất da nhân tạo đã được biết đến trong đó, ví dụ, EP 1143063 mô tả các nhựa thích hợp. Ngoài ra, lĩnh vực kỹ thuật này thường sử dụng hai quy trình để sản xuất da nhân tạo, cụ thể là "quy trình khô" và "quy trình ướt". Nhựa polyuretan thường được sử dụng trong quy trình khô và huyền phù polyuretan trong quy trình ướt. Điểm chung của hai quy trình là chúng không thuận tiện về mặt kỹ thuật, không kể đến những điểm khác, bởi vì phải sử dụng lượng dung môi đáng kể để hòa tan một cách tương ứng nhựa polyuretan và huyền phù polyuretan. Quy trình ướt bao gồm bước phủ dung dịch polyuretan lên giấy tách, đưa nó qua bể đông tụ và sau đó hóa cứng nó, trong khi trong quy trình khô, dung dịch polyuretan đã phủ được hóa cứng nhờ làm bay hơi dung môi.

Nhược điểm của các quy trình này đặc biệt là sự tiêu thụ dung môi lớn, điều này gây hại cho môi trường.

EP 1 861 251 mô tả quy trình sản xuất da nhân tạo không dung môi nhờ phủ thành phần isoxyanat và thành phần rượu polyhydric lên lớp tách và hóa cứng các thành phần hệ polyuretan này để tạo ra polyuretan. Da nhân tạo theo EP 1861251 có các đặc tính cơ học đáng chú ý và quy trình sản xuất đơn giản. Trường hợp da nhân tạo như được mô tả trong EP 1861251 cần có cải tiến liên quan đến cấu trúc bề mặt của nó, như độ bóng, màu sắc và độ bền.

US2010/239846 đề cập đến da nhân tạo bao gồm lớp polyuretan bảo vệ (= lớp phủ trên cùng), lớp bề mặt polyuretan được làm từ chế phẩm không chứa dung môi bao gồm thành phần tiền polyme isoxyanat và rượu polyhydric.

EP1927466 đề cập đến sản phẩm da nhân tạo bao gồm lớp mang được làm từ vải dệt hoặc bằng PVC, polyolefin hoặc bột xốp polyuretan và lớp trên cùng polyuretan. Sau khi phủ lớp trên cùng thu được từ phản ứng giữa rượu polyhydric và isoxyanat và hóa cứng lớp trên cùng này, lớp mang hoàn thiện được phủ lên, tùy ý bằng cách dán keo lên lớp trên cùng. Sau khi tách sản phẩm thu được ra khỏi giấy tách, lớp phủ sơn bóng có thể được phủ lên lớp phủ trên cùng. Theo các ví dụ, lớp phủ trên cùng của tài liệu D2 có chỉ số isoxyanat là 122.

EP 1696073 mô tả da dạng nguyên liệu tấm bao gồm lớp nền dạng sợi và lớp màng đàn hồi được liên kết với nhau bởi lớp dính tan được trong nước hoặc phân tán được trong nước chứa hợp chất silicon của polyme dính.

Cấu trúc bề mặt của da nhân tạo thường được cải thiện bằng cách sử dụng lớp phủ trên cùng. Cụ thể hơn, nếu da nhân tạo cần được sử dụng làm nguyên liệu phía trên cho giày dép, thì các đặc tính cơ học và trực quan của da nhân tạo phải đáp ứng các yêu cầu rất cao tức là nó vượt quá những gì có thể đạt được khi chỉ sử dụng duy nhất lớp phủ trên cùng.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Theo đó, mục đích của sáng chế là đề xuất da nhân tạo có thể thu được theo quy trình thân thiện với môi trường và có các đặc tính cơ học rất tốt, như các đặc tính về độ bền dẻo, mà vẫn đảm bảo độ dính rất tốt của lớp phủ trên cùng và polyuretan.

Mục đích này được giải quyết bởi da nhân tạo bao gồm lớp phủ trên cùng, lớp polyuretan và lớp nền tùy ý và có thể thu được bằng quy trình bao gồm các bước

i) chuẩn bị lớp tách, ii) phủ một hoặc nhiều lớp phủ trên cùng lên lớp tách để tổng độ dày lớp phủ trên cùng nằm trong khoảng từ 1 đến 500  $\mu\text{m}$ , iii) phủ các thành phần hệ polyuretan thứ nhất bao gồm thành phần isoxyanat (A) và thành phần rượu polyhydric (B) lên lớp phủ trên cùng để tạo ra lớp polyuretan thứ nhất, trong đó chỉ số isoxyanat của các thành phần hệ polyuretan khác nằm trong khoảng từ 101 đến 140, iv) tùy ý phủ tiếp các thành phần hệ polyuretan khác lên lớp polyuretan thứ nhất để tạo ra các lớp polyuretan khác, v) tùy ý phủ lớp nền lên các thành phần hệ polyuretan, vi) hóa cứng các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan, và vii) tách lớp tách ra khỏi lớp phủ trên cùng, trong đó tổng độ dày của lớp polyuretan thứ nhất và tùy ý các lớp polyuretan khác nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20 mm, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10 mm và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 mm và các thành phần hệ polyuretan là không có dung môi.

Sáng chế còn đề xuất quy trình sản xuất da nhân tạo bao gồm lớp phủ trên cùng, lớp polyuretan và lớp nền tùy ý, quy trình này bao gồm các bước i) chuẩn bị lớp tách, ii) phủ một hoặc nhiều lớp phủ trên cùng lên lớp tách để tổng độ dày lớp phủ trên cùng nằm trong khoảng từ 1 đến 500  $\mu\text{m}$ , iii) phủ các thành phần hệ polyuretan thứ nhất bao gồm thành phần isoxyanat (A) và thành phần rượu polyhydric (B) lên lớp phủ trên cùng để tạo ra lớp polyuretan thứ nhất, trong đó chỉ số isoxyanat của các thành phần hệ polyuretan thứ nhất nằm trong khoảng từ 101 đến 140, iv) tùy ý phủ tiếp các thành phần hệ polyuretan khác lên lớp polyuretan thứ nhất để tạo ra các lớp polyuretan khác, v) tùy ý phủ lớp nền lên các thành phần hệ polyuretan, vi) hóa cứng các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan, và vii) tách lớp tách ra khỏi lớp phủ trên cùng, trong đó tổng độ dày của lớp polyuretan thứ nhất và tùy ý các lớp polyuretan khác nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20 mm và các thành phần hệ polyuretan là không có dung môi.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Quy trình theo sáng chế bao gồm chuẩn bị lớp tách trong bước i). Nói chung, lớp bất kỳ hữu dụng để làm lớp tách cho phép các thành phần hệ polyuretan được phủ lên đó và phản ứng để tạo ra polyuretan và polyuretan tạo thành được tách một lần nữa ra khỏi lớp tách.

Độ dày lớp tách thường nằm trong khoảng từ 0,001 milimét (mm) đến 10mm, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,01mm đến 5mm và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,1mm đến 2mm.

Các lớp tách thích hợp thường được biết đến trong lĩnh vực này là "giấy tách". Các ví dụ về lớp tách thích hợp là các lớp, ví dụ các lá, làm từ kim loại, chất dẻo hoặc giấy.

Theo một phương án ưu tiên, lớp tách được sử dụng là lớp giấy tùy ý được phủ bởi chất dẻo. Tốt hơn nếu, lớp giấy ở đây được phủ bởi polyolefin, tốt hơn nữa là polypropylen. Theo cách khác, lớp giấy tốt hơn nếu được phủ bởi silicon.

Theo một phương án ưu tiên khác, lớp tách được sử dụng là lớp PET (= polyetylen terephthalat) tùy ý được phủ bởi chất dẻo. Tốt hơn nếu, lớp PET ở đây được phủ bởi polyolefin, tốt hơn nữa là polypropylen. Theo cách khác, lớp PET tốt hơn nếu được phủ bởi silicon.

Ví dụ về các lớp tách thích hợp là có bán trên thị trường. Ví dụ về các nhà sản xuất nổi tiếng trong lĩnh vực này bao gồm Warren (Sappi, USA), Binda (Italy), Arjo Wiggins (UK/USA) và Lintec (Japan).

Các lớp tách được sử dụng có thể có bề mặt nhẵn hoặc không đều. Loại lớp tách phụ thuộc vào bề mặt mong muốn đối với lớp polyme tạo thành từ quy trình theo sáng chế. Khi mong muốn lớp polyuretan tạo thành có bề mặt mịn, thì lớp tách cần phải có bề mặt mịn. Khi mong muốn lớp polyuretan tạo thành có bề mặt không đều hoặc có họa tiết, thì lớp tách cần có bề mặt không đều hoặc có họa tiết.

Tốt hơn nếu, lớp tách được tạo họa tiết sao cho sản phẩm có vân da.

Bước ii) bao gồm bước phủ lớp phủ trên cùng lên lớp tách. Các lớp phủ trên cùng được sử dụng có thể là loại thường được sử dụng trong sản xuất da hoặc giả da. Chúng bao gồm lớp phủ trên cùng có gốc polyuretan, như lớp phủ polyuretan mang dung môi hoặc các lớp phủ phân tán polyuretan mang nước, tốt hơn nếu là các lớp phủ phân tán polyuretan mang nước. Các lớp phủ phù hợp có thể dựa trên polyuretan gốc polyete-MDI mạch thẳng và, ví dụ, ở trạng thái dung dịch trong DMF. Tương tự, các lớp phủ có gốc là isoxyanat và polyeste hoặc polyete béo cũng được dự tính. Các lớp phủ này có thể được hóa cứng nhờ bổ sung các chất hóa cứng, ví dụ nhờ bổ sung chất

hóa cứng gốc carbodiimid. Lượng chất hóa cứng bổ sung sẽ kiểm soát độ cứng của lớp phủ trên cùng thu được. Độ cứng của lớp phủ trên cùng tốt hơn nếu phù hợp với độ cứng của lớp polyuretan. Tốt hơn nếu các lớp phủ polyuretan bao gồm các chất phụ gia, như các thuốc nhuộm hoặc các chất màu. Các lớp phủ polyuretan này được mô tả, ví dụ, trong EP1905789 và WO2009112168. Các ví dụ về lớp phủ polyuretan mang nước là Astacin® PR và Astacin® PW của BASF SE hoặc Impranil® của Bayer Material Science. Có thể phủ một lớp phủ hoặc có thể phủ hai hoặc nhiều hơn hai lớp phủ lên trên nhau, trong trường hợp đó các nguyên liệu ban đầu để sản xuất các lớp phủ tương ứng có thể giống hoặc khác nhau. Các lớp phủ này tốt hơn nếu được phủ bằng cách phun lớp tách hoặc bằng cách phủ dùng dao.

Tổng độ dày của các lớp phủ được phủ lên lớp tách nằm trong khoảng từ 1 đến 500  $\mu\text{m}$ , tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 5 đến 100  $\mu\text{m}$  và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10 đến 90  $\mu\text{m}$ .

Lớp phủ tốt hơn nếu được làm khô, ví dụ bằng cách cho nó được chiếu sáng hoặc nung nóng, trước khi phủ các thành phần hệ polyuretan. Trong trường hợp hai hoặc nhiều hơn hai lớp phủ trên cùng được phủ, đặc biệt tốt hơn nếu làm khô lớp đã phủ trước khi phủ lớp phủ trên cùng tiếp theo.

Tốt hơn nếu quy trình phủ các thành phần hệ polyuretan thứ nhất để sản xuất lớp polyuretan thứ nhất và kể cả các thành phần hệ polyuretan tùy ý khác được thực hiện giống nhau, nghĩa là, các thành phần hệ polyuretan được phủ sao cho toàn bộ bề mặt của lớp tách được che phủ bởi các thành phần hệ polyuretan.

Nói chung, các thành phần hệ polyuretan có thể được phủ bằng cách sử dụng phương pháp bất kỳ trong đó có thể phủ lớp thành phần hệ polyuretan mà có thể hóa cứng thành lớp polyuretan có độ dày thích hợp. Tốt hơn nếu, các thành phần hệ polyuretan được phủ bằng cách đúc hoặc phun.

Quá trình đúc thường dùng để chỉ quá trình phun nguyên liệu lỏng (các thành phần hệ polyuretan) nhờ đầu trộn. Tốt hơn nếu sử dụng các đầu trộn thường được dùng được vận hành dưới áp suất cao hoặc thấp; ví dụ, Puromats của Krauss Maffei hoặc Hennecke được sử dụng làm bộ phận định lượng. Tốt hơn nếu nguyên liệu được phủ theo dòng phân lớp nguyên liệu.

Tốt hơn nếu, nguyên liệu phủ được trải thành độ dày lớp đồng đều bằng cách phủ dùng lưới bởi các lưới nạo, ví dụ các dao trộn. Ngoài ra, nguyên liệu còn được thể được phủ thông qua các khuôn có khe rộng.

Quá trình phun đề cập đến quá trình phủ nguyên liệu lỏng qua đầu phun. Tốt hơn nếu đầu phun phun sương nguyên liệu thành các giọt nhỏ và cụ thể hơn là thành các giọt mịn nhỏ. Tốt hơn nếu bố trí vòi phun dạng quạt trong quy trình. Ở đây, tốt hơn nếu các thành phần hệ polyuretan được phủ theo cách phun dưới dạng các hạt (tốt hơn nếu các hạt này ở dạng giọt nhỏ, có đường kính hạt nằm trong khoảng từ 1 đến 500  $\mu\text{m}$  và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10 đến 100  $\mu\text{m}$ ).

Các thành phần hệ polyuretan thường được phủ trong quy trình của sáng chế với lượng sao cho lớp polyuretan tạo thành có độ dày nằm trong khoảng từ 0,01 milimét (mm) đến 20mm, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,05mm đến 10mm và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,1mm đến 5mm. Tổng độ dày của lớp polyuretan thứ nhất và của các lớp polyuretan tùy ý khác nhỏ hơn 20mm, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10 mm và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,1mm đến 5mm. Độ dày tổng này không bao gồm độ dày của lớp phủ trên cùng kể cả khi lớp phủ trên cùng là lớp phủ trên cùng gốc polyuretan.

Thuật ngữ các thành phần hệ polyuretan thường bao gồm thành phần isoxyanat (A) và thành phần rượu polyhydric (B).

Thành phần isoxyanat (A) bao gồm các polyisoxyanat (a). Các polyisoxyanat được sử dụng bao gồm các di- và/hoặc polyisoxyanat dạng béo thông thường, dạng vòng béo và, cụ thể hơn là di- và/hoặc polyisoxyanat thơm. Ưu tiên sử dụng tolylen diisoxyanat (TDI), diphenylmetan diisoxyanat (MDI) và các hỗn hợp của diphenylmetan diisoxyanat và polyphenylen polymetylen polyisoxyanat (MDI polyme), và đặc biệt là diphenylmetan diisoxyanat (MDI monome).

Các isoxyanat hoặc các tiền polyme isoxyanat khác được mô tả sau đây cũng có thể ở trạng thái được biến đổi, ví dụ thông qua sự kết hợp của các nhóm uretidion, cacbammat, isoxyanurat, carbodiimit hoặc allophanat. Còn có thể sử dụng các hỗn hợp của nhiều isoxyanat khác nhau. Tốt hơn nếu sử dụng các isoxyanat được biến đổi carbodiimit. Tốt hơn nếu chúng được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến

20% khối lượng và tốt hơn nữa nếu với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 10% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của thành phần isoxyanat (A).

Các polyisoxyanat (a) cũng có thể được sử dụng dưới dạng các tiền polyme polyisoxyanat. Các tiền polyme này là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Chúng được điều chế theo cách thông thường bằng cách cho các polyisoxyanat (a) nêu trên phản ứng với các hợp chất có các nguyên tử hydro phản ứng-isoxyanat (b) được mô tả sau đây để tạo ra tiền polyme. Phản ứng có thể, ví dụ, được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 80°C. Tỷ lệ rượu polyhydric/polyisoxyanat thường được chọn sao cho hàm lượng NCO của tiền polyme nằm trong khoảng từ 6% đến 25% khối lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 8% đến 24% khối lượng và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10% đến 20% khối lượng.

Hỗn hợp bao gồm diphenylmetan diisoxyanat và polytetrahydrofuran (PTHF), đặc biệt là PTHF có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 1000 đến 2500, được sử dụng với ưu tiên đặc biệt là thành phần isoxyanat (A). Hàm lượng NCO của hỗn hợp này tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 8% đến 22% và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10% đến 20%.

Thành phần polyisoxyanat (B) về cơ bản có thể bao gồm các hợp chất có các nguyên tử hydro phản ứng-isoxyanat (b). Các hợp chất này là ví dụ như các hợp chất mang hai hoặc nhiều hơn hai nhóm phản ứng được lựa chọn từ nhóm OH, nhóm SH, nhóm NH, nhóm NH<sub>2</sub> và nhóm axit-cacbon, ví dụ các nhóm  $\beta$ -diketo, trong phân tử. Tùy thuộc vào việc lựa chọn các hợp chất có các nguyên tử hydro phản ứng-isoxyanat (b), trong bản mô tả này, thuật ngữ polyuretan nhìn chung sẽ bao gồm các sản phẩm cộng nhiều lần polyisoxyanat, ví dụ bao gồm các polyure.

Tốt hơn nếu thành phần rượu polyhydric (B) bao gồm polyeterol và/hoặc polyesterol. Chúng thường được biết đến và được mô tả ví dụ trong "Kunststoffhandbuch Polyurethane" Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, 2<sup>nd</sup> edition 1983, chapter 3.1.1. Các chỉ định thay thế khác trong lĩnh vực này một mặt là polyete polyol hoặc rượu polyete và mặt khác là polyeste polyol hoặc rượu polyeste.

Khi sử dụng polyesterol, chúng thường thu được bằng cách ngưng tụ các rượu đa chức có 2 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nếu có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, với các axit carboxylic đa chức có từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon, ví dụ là axit suxinic, axit

glutaric, axit adipic, axit suberic, axit azelaic, axit sebaxic, axit decandicarboxylic, axit maleic, axit fumaric và ưu tiên là axit phtalic, axit isophtalic, axit terephthalic và các axit naphtalendicarboxylic đồng phân.

Khi sử dụng các polyeterol, chúng thường thu được theo các phương pháp đã biết, ví dụ bằng cách polyme hóa anion sử dụng các hydroxit kim loại kiềm làm chất xúc tác và có bổ sung phân tử khởi đầu bao gồm nhiều nguyên tử hydro phản ứng gắn vào, từ một hoặc nhiều alkylen oxit được lựa chọn từ propylen oxit (PO) và etylen oxit (EO), butylen oxit và tetrahydrofuran.

Polyeterol (b) hữu ích còn bao gồm các polyeterol gọi là polyeterol không no - thấp. Cụ thể hơn, các rượu polyhydric không no - thấp dùng cho các mục đích của sáng chế là các rượu polyete chứa ít hơn 0,02 meq/g và tốt hơn nếu ít hơn 0,01 meq/g các hợp chất chưa no. Các rượu polyete thuộc loại này thu được thông qua việc bổ sung etylen oxit và/hoặc propylen oxit và các hỗn hợp của chúng lên ít nhất các rượu hai chức với sự có mặt của các chất xúc tác được gọi là chất xúc tác xyanua kim loại kép.

Các alkylen oxit có thể được sử dụng riêng rẽ, xen kẽ liên tục hoặc dưới dạng hỗn hợp. Việc sử dụng hỗn hợp EO-PO dẫn đến polyete polyol có các đơn vị PO/EO được phân bố ngẫu nhiên. Có thể bắt đầu bằng cách sử dụng hỗn hợp PO-EO và sau đó, trước khi kết thúc quá trình polyme hóa, tiếp tục chỉ sử dụng PO hoặc EO, sản phẩm thu được lần lượt là polyete polyol có nút cuối PO hoặc nút cuối EO.

Các phân tử khởi đầu được sử dụng thường là các hợp chất có nhóm chức NH hoặc OH như nước, amin hoặc rượu. Ưu tiên sử dụng các rượu từ di- đến hexahydric, như etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, dietylen glycol, dipropylen glycol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, glyxerol, trimetylolpropan, pentaerythritol và/hoặc sorbitol.

Còn tốt hơn nếu sử dụng polyeterol thu được từ quá trình polyme hóa mở vòng đối với tetrahydrofuran. Các polytetrahydrofuran này tốt hơn nếu có độ chức bằng khoảng 2. Còn tốt hơn nếu chúng có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 500 đến 4000 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 700 đến 3000 g/mol và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 900 đến 2500 g/mol. Polytetrahydrofuran (= PTHF) cũng được biết đến trong lĩnh vực này dưới các tên gọi tetrametylen glycol

(= PTMG), polytetrametylen glycol ete (= PTMEG) hoặc polytetrametylen oxit (= PTMO).

Ngoài các polyete polyol nêu trên, thành phần rượu polyhydric (B) còn có thể bao gồm các chất kéo dài mạch thông thường, nhờ đó sáng chế suy ra được các hợp chất có 2 hoặc nhiều hơn hai nguyên tử hydro phản ứng-isoxyanat và các khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 42 đến nhỏ hơn 400 g/mol.

Theo một phương án ưu tiên, thành phần rượu polyhydric (B) bao gồm một hoặc nhiều thành phần được lựa chọn từ:

- (b-1) rượu polyhydric, tốt hơn nếu là polyete polyol, có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 500 g/mol đến nhỏ hơn 3000 g/mol
- (b-2) rượu polyhydric, tốt hơn nếu là polyete polyol, có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 3000 g/mol đến 8000 g/mol
- (b-3) chất kéo dài mạch có khối lượng phân tử nhỏ hơn 400 g/mol.

Theo một phương án ưu tiên, thành phần (b-1) bao gồm polyeterol hoặc polyesterol, tốt hơn nữa nếu là polyete polyol, có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 500 đến nhỏ hơn 3000 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 800 đến 2500 g/mol, và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1000 đến 2200 g/mol làm thành phần (b1).

Thành phần (b-1) thường có độ chức trung bình nằm trong khoảng từ 1,8 đến 3, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,1 và đặc biệt là bằng 2,0. Độ chức ở đây chỉ "độ chức OH lý thuyết" được tính toán từ độ chức của các phân tử khởi đầu được sử dụng.

Tốt hơn nữa nếu polytetrahydrofuran được sử dụng làm thành phần (b-1). Cụ thể hơn, polytetrahydrofuran có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 1000 đến 2000 g/mol được sử dụng.

Các thành phần (b-1) thường có mặt trong thành phần (B) với lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 100% khối lượng và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 50% đến 90% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng các hợp chất có các nguyên tử hydro phản ứng-isoxyanat (b).

Theo một phương án ưu tiên, thành phần (b2) sử dụng polyeterol hoặc polyesterol và tốt hơn nữa nếu là polyete polyol có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 3000 đến 8000 g/mol, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 3500 đến 7000 g/mol và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 4000 đến 6000 g/mol làm hợp chất có các nguyên tử hydro phản ứng-isoxyanat (b).

Các thành phần (b-2) thường có độ chức trung bình nằm trong khoảng từ 1,9 đến 6, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 2,3 đến 4 và đặc biệt là bằng 3,0. Độ chức ở đây chỉ "độ chức OH lý thuyết" được tính toán từ độ chức của các phân tử khởi đầu được sử dụng.

Tốt hơn nữa nếu thành phần (b-2) là polyete polyol có thể thu được bằng cách propoxyl hóa và/hoặc etoxyl hóa glyxerol hoặc trimetylolpropan, đặc biệt là với đầu bít EO. Tốt hơn nữa polyete polyol này có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 4500 đến 6000 g/mol.

Thành phần (b-2) thường có mặt trong thành phần (B) với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 80% khối lượng và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 10% đến 30% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng các hợp chất có các nguyên tử hydro phản ứng-isoxyanat (b).

Thành phần rượu polyhydric (B) còn có thể bao gồm các chất kéo dài mạch làm thành phần (b-3). Các chất kéo dài mạch thích hợp là các hợp chất có hai hoặc nhiều hơn hai nguyên tử hydro phản ứng-isoxyanat và khối lượng phân tử thấp hơn 400g/mol và đã biết đến trong tình trạng kỹ thuật này. Ưu tiên sử dụng các rượu 2 chức có các khối lượng phân tử thấp hơn 400g/mol và đặc biệt là nằm trong khoảng từ 60 đến 150 g/mol. Các ví dụ là etylen glycol, propylen glycol, dietylen glycol, 1,4-butandiol, dipropylen glycol, tripropylen glycol. Tốt hơn nữa sử dụng 1,4-butandiol.

Chất kéo dài mạch thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 25% khối lượng, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 3% đến 13% khối lượng và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 3% đến 20% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng các hợp chất có các nguyên tử hydro phản ứng-isoxyanat (b).

Theo một phương án ưu tiên, phản ứng của các thành phần hệ polyuretan (A) và (B) diễn ra khi không có mặt chất tạo khí. Khi đó, lớp polyuretan tạo thành sẽ là

polyuretan đặc. Trong phạm vi sáng chế, polyuretan đặc chỉ polyuretan thu được mà không bổ sung các chất tạo khí. Lớp polyuretan tạo thành theo phương án này thường có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,6 đến 1,2 kg/lít và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,1 kg/lít.

Có thể có trường hợp là, thành phần rượu polyhydric (b) được sử dụng, vì các nguyên nhân kỹ thuật, có thể bao gồm một tỷ lệ nhỏ nước dư. Đặc biệt đây sẽ là trường hợp khi không sử dụng thành phần giữ nước làm thành phần (e). Hàm lượng nước dư tốt hơn nếu thấp hơn 0,5% khối lượng và tốt hơn nữa nếu thấp hơn 0,2% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của thành phần (B) được sử dụng.

Theo một phương án khác, chất tạo khí (c) có thể được thêm vào phản ứng của các thành phần (A) và (B). Tốt hơn nếu việc bổ sung chất tạo khí giúp cải thiện khả năng thoát khí của lớp polyuretan tạo thành. Tốt hơn nếu chất tạo khí (c) là một thành phần cấu thành của thành phần rượu polyhydric (B).

Các chất tạo khí hữu ích bao gồm các hợp chất có tác dụng hóa học hoặc vật lý thường được biết đến. Các chất tạo khí vật lý còn bao gồm các khí trơ được đưa vào và/hoặc được hòa tan trong các thành phần khởi đầu, ví dụ là cacbon đioxit, nitơ hoặc các khí hiếm. Tốt hơn nếu sử dụng nước làm chất tạo khí có tác dụng hóa học. Ví dụ về các chất tạo khí vật lý là các hydrocacbon (vòng) béo trơ có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon và tốt hơn nếu có điểm sôi thấp hơn 60°C. Các ví dụ khác là dialkyl ete, este, keton, axetal, floalkan có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon. Các chất tạo khí vật lý được đề cập có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc trong tổ hợp bất kỳ với nhau.

Lượng chất tạo khí được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10% và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5%, dựa trên tổng khối lượng các thành phần (b) đến (f). Lớp polyuretan tạo ra theo phương án này thường có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,1 kg/lít và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,7 đến 0,9 kg/lít.

Ưu tiên sử dụng các chất tạo khí tốt cho môi trường có chỉ số phá hủy ozon (ozone depletion potential-ODP) và chỉ số ấm lên toàn cầu (global warming potential-GWP) chỉ tối thiểu, tính trên 20 năm, và không vượt quá các giá trị tương ứng của các hydrocacbon đặc trưng. Các chất tạo khí ưu tiên có  $ODP = 0$  và  $GWP < 15$ .

Theo một phương án ưu tiên, thành phần rượu polyhydric (B) bao gồm các chất độn (d). Nói chung, các chất độn thông thường đã biết trong lĩnh vực hóa học polyuretan là thích hợp. Ví dụ về các chất độn thích hợp là các sợi thủy tinh, sợi khoáng, sợi tự nhiên, ví dụ như sợi lanh, sợi đay hoặc sợi xidan, các bông thủy tinh, silicat như mica hoặc tia sáng yếu (glimmer), các muối như canxi cacbonat, đá phấn hoặc thạch cao.

Tốt hơn nếu sử dụng các chất độn mà tạo ra các vết nứt trong lớp polyuretan tạo thành trên phần chịu định hướng của nó. Các vết nứt này thường giúp khả năng thoát khí được tăng cường. Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng canxi cacbonat làm chất độn.

Các chất độn (d) thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 60% khối lượng và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 3% đến 10% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng các thành phần (b) đến (f).

Theo một phương án ưu tiên, thành phần rượu polyhydric (B) bao gồm các thành phần giữ nước (e). Nói chung, thành phần giữ nước thông thường đã biết trong lĩnh vực hóa học polyuretan là thích hợp. Ví dụ về các thành phần giữ nước thích hợp là các zeolit, đặc biệt dưới dạng bột nhão zeolit (ví dụ là Baylith® L Paste 3A).

Các thành phần giữ nước (e) thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 10% khối lượng và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 3% đến 8% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của thành phần (B).

Theo một phương án đặc biệt ưu tiên, các thành phần (A) và (B) bao gồm khoảng từ 40% đến 70% khối lượng là polytetrahydrofuran, dựa trên tổng khối lượng các thành phần (A) và (B). Trong bản mô tả này, polytetrahydrofuran tốt hơn nếu có khối lượng phân tử như được mô tả ở trên.

Theo một phương án ưu tiên, phản ứng của các thành phần (A) và (B) xảy ra khi có mặt chất xúc tác (f). Tốt hơn nữa nếu nó là phần cấu thành của thành phần (B). Các chất xúc tác tạo thành polyuretan thông thường và đã biết được sử dụng tùy ý làm các chất xúc tác để sản xuất các bột polyuretan theo sáng chế, ví dụ là các hợp chất hữu cơ chứa thiếc, như thiếc diacetat, thiếc dioctat, dibutyl thiếc dilaurat, và/hoặc các amin có tính bazơ mạnh như diazabicyclooctan, triethylamin, hoặc tốt hơn nếu là trietyldiamin hoặc bis(N,N-dimethylaminoethyl) etc.

Thành phần (f) thường được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% đến 5% khối lượng và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,05% đến 4% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng các thành phần (b) đến (f).

Thuận lợi nếu sử dụng các chất xúc tác có thể hoạt hóa bằng nhiệt khi phủ các thành phần hệ polyuretan, cụ thể, bằng cách đúc.

Các chất xúc tác có thể hoạt hóa bằng nhiệt đảm bảo thời gian mở dài để phủ các thành phần hệ polyuretan và còn hóa cứng nhanh ở nhiệt độ cao. Các chất xúc tác có thể hoạt hóa bằng nhiệt là đã biết và bao gồm, ví dụ các chất xúc tác amin chặn axit, ví dụ chặn axit carboxylic và đặc biệt là các chất xúc tác amin chặn axit formic, ví dụ các chất xúc tác amin bậc ba, các chất xúc tác amin được N axetyl hóa. Các chất này có thể thu được ví dụ bằng cách cho các axit phản ứng với các bazơ, với sự có mặt hoặc không có mặt dung môi. Các chất xúc tác này được biết đến và được mô tả, ví dụ, trong US4582861, US4232152, US4366084, US4450246, US4617286, DE19512480, EP0989146, US6525107, US5770635. Trong trường hợp các chất xúc tác chặn axit, thành phần axit được sử dụng tốt hơn nếu là các axit carboxylic, đặc biệt là axit oleic, axit formic, axit axetic, axit etylhexyl, phenol, axit rixinoleic, axit linoleic và/hoặc axit p-toluensulfonic. Về chất xúc tác amin bị chặn tốt hơn nếu sử dụng triethylendiamin, dimethylamino-N-metylpiperazin, N,N-diphenyl-N-metylamin, bis(N,N-dimethylaminoethyl) ete, N,N-dimethylaminoetoxyetanol và/hoặc DBU. Các chất xúc tác bị chặn này thường có mặt trong dung môi/chất phân tán. Các glycol, như propylen glycol, dipropylen glycol, etylen glycol và/hoặc dietylen glycol, tốt hơn nếu thích hợp để làm dung môi/chất phân tán.

Ngoài các chất xúc tác có thể hoạt hóa bằng nhiệt đã được đề cập, các chất xúc tác hữu cơ kim loại, như niken axetylaxetonat, dioctyl thiếc diisooctylmercaptoaxetat hoặc dibutyl thiếc diisooctylmercaptoaxetat cũng có thể được sử dụng trong quá trình đúc. Đặc biệt tốt hơn nếu chất xúc tác (f) trong quá trình đúc bao gồm diazabixycloundexen được chặn (DBU).

Tốt hơn nếu chất xúc tác được lựa chọn sao cho quá trình phủ các thành phần hệ polyuretan bằng cách đúc thu được thời gian mở ít nhất là một phút, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 10 phút và còn tốt hơn nữa nếu ít nhất là 15 phút ở nhiệt độ 23°C và độ ẩm tương đối 50%.

Tùy ý, phản ứng của các thành phần (A) và (B) diễn ra với sự có mặt của chất phụ trợ và/hoặc các chất phụ gia khác đã biết đến trong sản xuất polyuretan, ví dụ là các chất điều chỉnh lỗ, chất tách, chất màu, các hợp chất hoạt động bề mặt và/hoặc các chất ổn định chống lại sự phân hủy hoặc lão hóa do oxy hóa, nhiệt, thủy phân hoặc vi khuẩn. Tương tự, tốt hơn nếu chúng là phần cấu thành của thành phần (B).

Ở đây, lớp polyuretan có thể được tạo ra bằng cách phủ lớp thứ nhất gồm các thành phần hệ polyuretan và tùy ý còn bao gồm các lớp khác của các thành phần hệ polyuretan. Tốt hơn nếu chỉ một lớp của các thành phần hệ polyuretan được phủ lên lớp phủ trên cùng.

Nếu hai hoặc nhiều hơn hai lớp của các thành phần hệ polyuretan được phủ, lớp thứ hai và mỗi lớp khác tốt hơn nếu được phủ lên lớp các thành phần hệ polyuretan nằm dưới. Lớp các thành phần hệ polyuretan nằm dưới này có thể đã được hóa cứng tới một mức độ nhất định trước khi phủ lớp khác để lớp nằm dưới này không còn dễ chảy; tuy nhiên, theo cách khác, nó cũng có thể vẫn dễ chảy. Tốt hơn nếu lớp polyuretan nằm dưới tại thời điểm phủ lớp polyuretan tiếp theo sẽ không bị chảy mà chỉ được hóa cứng tới mức sao cho nó sẽ dính vào dao trộn bằng gỗ khi tiếp xúc với chúng. Quá trình hóa cứng của các thành phần hệ polyuretan có thể, ví dụ, được tăng tốc độ nhờ làm nóng hoặc nhờ chiếu xạ, ví dụ nhờ chiếu xạ vi sóng hoặc chiếu xạ hồng ngoại.

Các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp thứ nhất và lớp bất kỳ trong số các lớp polyuretan tương ứng khác có thể giống hoặc khác nhau. Ví dụ, các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan thứ nhất có thể không bao gồm chất tạo khí (c), trong khi các thành phần hệ polyuretan để tạo ra một trong số các lớp polyuretan tiếp theo bao gồm chất tạo khí (c). Tốt hơn nếu lớp polyuretan được sản xuất bằng cách sử dụng cùng các isoxyanat (a) và các rượu polyhydric (b) trong mỗi trường hợp. Đặc biệt tốt hơn nếu các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan thứ nhất chỉ khác các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan thứ hai về chỉ số isoxyanat.

Quy trình theo sáng chế thường có các thành phần (A) và (B) được cho phản ứng với các lượng sao cho tỷ lệ tương đương của tổng các nguyên tử hydro phản ứng so với các nhóm NCO là nằm trong khoảng từ 1:0,8 đến 1:2 và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1:0,9 đến 1:1,5. Ở đây, tỷ lệ 1:1 tương đương với chỉ số NCO là 100. Dầu

hiệu cơ bản của sáng chế là tỷ lệ tương đương của các nguyên tử hydro phản ứng so với các nhóm NCO trong các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan tiếp xúc trực tiếp với lớp phủ trên cùng nằm trong khoảng từ 1:1,01 đến 1:1,4, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1:1,05 đến 1:1,3 và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1:1,10 đến 1:1,2, tương đương với chỉ số isoxyanat nằm trong khoảng từ 101 đến 140, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 105 đến 130 và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 110 đến 120.

Theo một phương án ưu tiên, các thành phần hệ polyuretan về cơ bản không bao gồm dung môi. Nói cách khác, không chỉ các thành phần (a) và (b) mà cả các thành phần (c), (d), (e) và (f) về cơ bản cũng không bao gồm dung môi. "Về cơ bản không bao gồm dung môi" được hiểu có nghĩa là, ngoài các tạp chất có thể có khi sản xuất, chúng không bao gồm dung môi và có nghĩa là không có dung môi nào được thêm vào các thành phần. Hàm lượng dung môi theo đó chiếm dưới 1% khối lượng, tốt hơn nếu dưới 0,1% khối lượng và tốt hơn nữa nếu dưới 0,01% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng các thành phần (a) đến (f).

Thuật ngữ "dung môi" là kiến thức chung trong lĩnh vực này. Dung môi để đạt được các mục đích của sáng chế được hiểu theo nghĩa rộng nhất là bao hàm các chất lỏng hữu cơ và vô cơ có khả năng hòa tan các nguyên liệu rắn khác theo cách thức vật lý. Điều kiện tiên quyết để nguyên liệu có thể dùng làm dung môi là cả nguyên liệu hòa tan cũng như nguyên liệu được hòa tan đều không trải qua các thay đổi hóa học trong quy trình hòa tan. Theo đó, thành phần được hòa tan có thể được thu hồi bằng các phương pháp tách vật lý, ví dụ như chưng cất, kết tinh, làm thăng hoa, bay hơi và/hoặc hấp thụ.

Trong phạm vi sáng chế, các thành phần hệ polyuretan về cơ bản không bao gồm dung môi hữu cơ. Cụ thể hơn, các thành phần hệ polyuretan về cơ bản không bao gồm ete hoặc glycol ete (như dietyl ete, dibutyl ete, anisol, dioxan, monome tetrahydrofuran), các keton (như axeton, butanon, xyclohexanon), các este (như etyl axetat), các hợp chất nitơ (như dimetylformamit, pyridin, N-metylpyrrolidon, axetonitril), các hợp chất lưu huỳnh (như cacbon sulfua, dimetyl sulfoxit, sulfolan), các hợp chất nitro (như nitrobenzen), các (hydro)halocacbon (như diclometan, clorofom, tetracloetan, tricloeten, tetracloeten, 1,2-dicloetan, cloflocacbon), các

hydrocacbon, tốt hơn nếu có điểm sôi cao hơn 60°C (như octan, metylxyclohexan, decalin, benzen, toluen, xylen).

Trong phạm vi sáng chế, các thành phần hệ polyuretan (A) và/hoặc (B) có thể bao gồm các chất làm dẻo. Về cơ bản, có thể sử dụng các chất làm dẻo thông thường đã biết đối với các polyme. Ví dụ về các chất làm dẻo thích hợp là các dẫn xuất của axit phtalic, của axit xyclohexandicarboxylic, alkylsunfonic este của phenol, và cả các dẫn xuất của axit xitric.

Bước (v) tùy ý của quy trình theo sáng chế bao gồm bước phủ lớp nền lên các thành phần hệ polyuretan. Tốt hơn nếu lớp nền được phủ khi các thành phần hệ polyuretan không được hóa cứng hoàn toàn, nghĩa là, khi vẫn có phản ứng đang diễn ra của các nhóm isoxyanat với các nhóm OH.

Về cơ bản, lớp nền có thể là lớp bất kỳ có khả năng tạo ra liên kết dính với lớp polyuretan tạo thành.

Độ dày lớp nền thường nằm trong khoảng từ 0,01 milimét (mm) đến 20mm, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1mm đến 10mm và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,3mm đến 5mm.

Ví dụ về các lớp tách thích hợp là các lớp, ví dụ các tấm, làm từ kim loại, chất dẻo, da và/hoặc các nguyên liệu dệt.

Các loại lớp nền khác nhau là có thể dùng cho quy trình theo sáng chế, ví dụ là:

Lớp nền dạng vải: Trong trường hợp này lớp nền có thể gồm có một hoặc nhiều sợi giống hoặc khác nhau, được nối chắc với nhau, ví dụ các loại vải dệt, đan, dây tết, mạng (vải lưới) được đan lưới hẹp hoặc rộng.

Lớp nền dạng tấm: các cấu trúc dạng tờ gồm có các sợi bố trí ngẫu nhiên (ví dụ là vải ni và các tấm sợi), tốt hơn nếu có thể được liên kết với nhau bởi chất liên kết. Các lớp nền dạng tấm thường là các tấm xenluloza hoặc vải dệt được gia cố bằng các chất tấm không tan trong nước.

Lớp nền dạng sợi: các vật sản xuất gồm có các sợi bố trí ngẫu nhiên, lỏng lẻo được gia cố bằng các chất dẻo được sử dụng làm chất liên kết. Chúng thu được, ví dụ, nhờ dính các sợi da vào với nhau (tốt hơn nếu có thể thu được từ da phế liệu, ví dụ từ da thuộc thảo mộc) với khoảng từ 8 đến 40% khối lượng chất liên kết.

Lớp nền dạng lá: các vật sản xuất bao gồm các lá (tốt hơn nếu là đồng nhất) gồm có kim loại hoặc chất dẻo, ví dụ cao su, PVC, polyamit, interpolyme và dạng tương tự. Tốt hơn nếu lớp nền dạng lá không bao gồm sợi kết hợp.

Một phương án ưu tiên sử dụng lớp da làm lớp nền. Khi sử dụng lớp da, tốt hơn nếu da này là da tách lớp (split leather).

Khi sử dụng lớp vải dệt, các nguyên liệu sau đặc biệt thích hợp để sản xuất lớp vải dệt: bông, vải lanh, polyeste, polyamit và/hoặc polyuretan.

Quá trình phủ lớp nền tốt hơn là được thực hiện ngay khi các thành phần hệ polyuretan được phủ gần nhất vẫn dễ chảy hoặc đã được hóa cứng tới mức sao cho chúng không còn chảy mà chỉ dính vào dao trộn bằng gỗ khi tiếp xúc với nó.

Lớp nền được phủ lên các thành phần hệ polyuretan bằng cách đưa lớp nền tới tiếp xúc với các thành phần hệ polyuretan và ép. Tốt hơn nếu áp suất tiếp xúc nằm trong khoảng từ 0,01 đến 6 bar ( $10^3$  đến  $6 \cdot 10^5$  Pa) và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5 bar ( $5 \cdot 10^3$  đến  $5 \cdot 10^5$  Pa). Thời gian ép nằm trong khoảng từ 0,1 giây đến 100 giây và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,5 giây đến 15 giây.

Khi các thành phần hệ polyuretan của lớp polyuretan vừa được phủ gần nhất đã ở trạng thái hóa cứng, lớp nền cũng có thể được phủ lên lớp polyuretan với sự trợ giúp của chất kết dính thông thường. Ví dụ về các chất kết dính không có dung môi ưu tiên là các chất kết dính polyuretan một thành phần hoặc các chất kết dính polyuretan hai thành phần.

Bước (vi) của quy trình theo sáng chế bao gồm bước hóa cứng các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan. Quá trình hóa cứng này có thể được đẩy nhanh bằng cách tăng nhiệt độ, ví dụ trong lò, hoặc bằng cách chiếu xạ, ví dụ nhờ bức xạ vi sóng hoặc bức xạ hồng ngoại.

Theo một phương án ưu tiên, quá trình hóa cứng được thực hiện ở các nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 130°C.

Quá trình hóa cứng tiếp tục diễn ra cho tới khi phản ứng của các nhóm isoxyanat với các nhóm chức OH về cơ bản hoàn thành. Thời gian hóa cứng tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 phút, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 10 phút và cụ thể hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 5 phút.

Nếu muốn, sau đó nguyên liệu có thể được điều hòa tiếp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C trong thời gian lên đến 24 giờ.

Bước (vii) của quy trình theo sáng chế bao gồm bước tách lớp tách ra khỏi lớp polyuretan. Bước tách có thể được thực hiện bằng các phương pháp thông thường đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật. Ví dụ, lớp tách được bóc khỏi lớp polyuretan. Tốt hơn nếu lớp polyuretan này ở trong trạng thái hóa cứng hoàn toàn trước khi lớp tách được tách ra.

Quy trình theo sáng chế có thể được thực hiện dưới dạng quy trình hoạt động liên tục hoặc dưới dạng quy trình hoạt động theo mẻ. Tốt hơn nếu nó được thực hiện dưới dạng quy trình hoạt động liên tục.

Trong phạm vi của sáng chế, liên tục có nghĩa là lớp tách và, nếu được sử dụng, lớp nền có mặt dưới dạng các dải được tịnh tiến và xử lý liên tục theo quy trình của sáng chế. Các dải thường có chiều dài nằm trong khoảng từ 10 đến 500 mét và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 20 đến 200 mét. Tốc độ của dải thường nằm trong khoảng từ 5 đến 15 m/phút.

Trong một quy trình liên tục theo sáng chế, lớp tách tạo ra dải tách như vậy. Tốt hơn nếu lớp tách được tháo khỏi trục quay ở lúc bắt đầu quy trình, lớp tách đã được tháo khỏi lớp polyuretan trong quy trình của sáng chế tốt hơn nếu có thể cuộn lại vào trục quay. Lớp tách đã được cuộn này có thể được tái sử dụng trong quy trình theo sáng chế; nghĩa là, nó có thể tái sử dụng được. Tốt hơn nếu lớp tách đã được cuộn được tái sử dụng ít nhất khoảng từ 2 đến 5 lần.

Trong một quy trình liên tục của sáng chế, lớp nền tạo ra dải nền như vậy. Tốt hơn nếu lớp nền được tháo ra khỏi trục quay ở lúc bắt đầu quy trình.

Quy trình liên tục này của sáng chế tạo ra da nhân tạo bao gồm lớp phủ trên cùng, lớp polyuretan và lớp nền tùy ý, là sản phẩm của quy trình này cũng có mặt dưới dạng dải. Sản phẩm thu được tốt hơn nếu được cuộn lên trục quay.

Khi quy trình sản xuất là liên tục, lớp phủ trên cùng có thể được phủ bằng cách phun, bằng cách phủ dùng lưới hoặc nhờ khuôn có khe rộng. Hệ polyuretan sau đó có thể được phủ bằng cách phun hoặc bằng cách phủ dùng lưới phủ. Kết hợp bất kỳ của các phương án sản xuất biến thể khác đều có thể.

Sáng chế còn đề xuất da nhân tạo có thể thu được bằng quy trình theo sáng chế.

Theo một phương án ưu tiên, da nhân tạo theo sáng chế, có thể thu được theo quy trình của sáng chế, được định hướng. "Được định hướng" trong bản mô tả được hiểu có nghĩa là lớp polyuretan ở trạng thái rắn được kéo căng hoặc ép theo một hoặc hai hướng (= định hướng đơn hoặc một trục và định hướng hai trục, theo thứ tự). Định hướng này dẫn đến sự mở rộng các kích thước theo hệ số lên tới 10, tốt hơn nếu dẫn đến sự mở rộng các kích thước lên tới hệ số nằm trong khoảng từ 1,1 đến 5 và tốt hơn nữa nếu dẫn đến sự mở rộng các kích thước lên tới hệ số nằm trong khoảng từ 1,2 đến 2.

Tốt hơn nếu sự định hướng dẫn tới sự cải thiện về khả năng thoát khí của da nhân tạo theo sáng chế. Khả năng thoát khí của da nhân tạo này tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 15 mg/cm<sup>2</sup> và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 3,5 đến 8,5 mg/cm<sup>2</sup>, như được đo theo DIN EN ISO 14268.

Da nhân tạo theo sáng chế hữu dụng cho nhiều ứng dụng. Ví dụ bao gồm các vỏ bọc chỗ ngồi và đồ trang trí nội thất cho phương tiện vận tải, va li, túi, nguyên liệu phía trên cho giày dép, quần áo mặc ngoài và dạng tương tự.

Theo một phương án ưu tiên khác, da nhân tạo theo sáng chế được sử dụng để phủ cho hàng dệt. Theo đó, sáng chế còn đề xuất việc sử dụng da nhân tạo theo sáng chế để phủ hàng dệt. Da nhân tạo theo sáng chế còn được sử dụng để sản xuất đồ đạc.

Da nhân tạo theo sáng chế có các đặc tính cơ học đáng chú ý, như các đặc tính bền dẻo, độ bền xé rách, độ căng và cụ thể là sự liên kết nổi bật giữa lớp phủ trên cùng và lớp polyuretan. Do đó, da nhân tạo theo sáng chế đặc biệt hữu dụng cho các ứng dụng có các yêu cầu cao về các đặc tính cơ học của da nhân tạo, ví dụ sử dụng làm nguyên liệu phía trên cho giày dép.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Các ví dụ sau đây sẽ minh họa sáng chế.

Các nguyên liệu đầu vào sau được sử dụng:

Lớp phủ trên cùng 1: polyuretan mạch thẳng, gốc polyete-MDI trong DMF;

Lớp phủ trên cùng 2: lớp phủ polyuretan mang nước có gốc là isoxyanat béo và polyete;

Isoxyanat 1: Tiền polyme có gốc là MDI monome và polytetrahydrofuran có số OH là 56 mgKOH/g;

Rượu polyhydric 1: Polytetrahydrofuran có số OH là 56 mgKOH/g;

Rượu polyhydric 2: Polytetrahydrofuran có số OH là 112 mgKOH/g;

Rượu polyhydric 3: Polyetylen oxit-co-etylen oxit có gốc là glyxerol làm phân tử khởi đầu có số OH là 28 mg KOH/g;

Chất kéo dài mạch (CE): 1,4-butandiol;

Chất xúc tác 1 (Cat.1): Jeffcat DPA;

Chất xúc tác 2 (Cat.2): diazabixycloundexen chặn axit trong 10% khối lượng dietylen glycol;

Chất khử bọt: chất chống tạo bọt MSA;

Chất ổn định bọt: Dabco DC193;

Các chế phẩm được sử dụng là như sau (theo phần khối lượng):

|                   | 0   | A   | B  | C   | D   |
|-------------------|-----|-----|----|-----|-----|
| Rượu polyhydric 1 | 66  |     |    |     |     |
| Rượu polyhydric 2 |     | 66  | 64 | 66  | 67  |
| Rượu polyhydric 3 | 15  | 15  | 15 | 15  | 15  |
| CE                | 15  | 15  | 15 | 15  | 15  |
| Nước              |     |     | 1  | 1   |     |
| Cat 1             | 2   | 2   | 2  |     |     |
| Cat 2             |     |     |    | 0,2 | 0,2 |
| Chất khử bọt      | 0,5 | 0,5 |    |     | 0,5 |

|              |   |   |   |   |   |
|--------------|---|---|---|---|---|
| Chất ổn định |   |   | 1 | 1 |   |
| Bột nhão đen | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
|              |   |   |   |   |   |
| Isoxyanat 1  | X | X | X | X | X |

Ví dụ 1: Da nhân tạo được sản xuất như sau (quy trình theo mẻ):

Giấy tách Favini BHT Nara được nung nóng bằng tấm sưởi tới nhiệt độ bề mặt 70°C. Lớp phủ có độ dày khoảng 50 micromét được phủ bằng cách sử dụng súng phun thông thường có bán trên thị trường. Lớp phủ gồm 500ml chất phân tán PU béo chứa nước Astacin® PR được trộn với 150ml nước, 50ml chế phẩm màu NB đen Lepton® từ BASF và 30ml chất hóa cứng gốc carbodiimide Astacin Härter CT mua từ BASF. Chất hóa cứng được tạo huyền phù trong 100ml nước để cho độ hòa tan tốt hơn trước khi được thêm vào hỗn hợp. Sau khi phun, lớp phủ được để khô trong khoảng 3 phút. Sau đó, lớp hệ phản ứng polyuretan A dày xấp xỉ 400 micromét, mà được kiểm soát nhiệt độ ở 25°C, được phủ bằng cách sử dụng đầu trộn phun được dẫn hướng bởi robot. Ngay sau khi hệ phản ứng PU được phủ nhờ phun, Baiksan 0,8mm được phủ để làm nền dẹt, dưới áp suất thấp, vào polyuretan chưa được hóa cứng hoàn toàn. Sau đó, polyuretan được hóa cứng trực tiếp trên tấm sưởi ở 70°C trong khoảng 15 phút. Sau đó, da nhân tạo hoàn thiện có thể được bóc khỏi giấy tách.

Bảng 1 sau đây thể hiện các đặc tính của da nhân tạo thu được từ chế phẩm A trong quy trình theo mẻ dưới dạng hàm số của chỉ số isoxyanat:

Bảng 1

| Mẫu | Chỉ số | Lực tách lớn nhất theo GB/T 1646-2007 trong N/2,5 cm | Độ bền uốn Bally |
|-----|--------|------------------------------------------------------|------------------|
| 1   | 90     | 53                                                   | <100 000 (hông)  |
| 2   | 95     | 22                                                   | <100 000 (hông)  |

|   |     |     |                 |
|---|-----|-----|-----------------|
| 3 | 100 | 53  | <100 000 (hồng) |
| 4 | 105 | 60  | >100 000        |
| 5 | 110 | 120 | >100 000        |
| 6 | 115 | 149 | >100 000        |
| 7 | 120 | 111 | >100 000        |

Bảng này cho thấy là cần có chỉ số isoxyanat lớn hơn hoặc bằng 105 để đạt được nhiều hơn 100 chu kỳ trong thử nghiệm độ bền uốn Bally (Bally flex test) ASTM D6182, điều này là đặc biệt quan trọng cho nguyên liệu phía trên của giày dép. Đồng thời, lực tách giữa lớp phủ và lớp polyuretan tăng lên đáng kể đối với các chỉ số này.

Ví dụ 2 (quy trình liên tục)

Giấy tách (Favini® BHT Nara) di chuyển với tốc độ 8 m/phút qua giàn liên tục để sản xuất da nhân tạo. Súng phun thông thường có bán trên thị trường được sử dụng để phủ lên giấy tách lớp phủ có độ dày khoảng 50 micromét. Lớp phủ gồm có 500ml chất phân tán PU béo, chứa nước (BASF® Astacin PR) được trộn với 150ml nước, 50ml chế phẩm màu đen (BASF Lepton® schwarz NB) và 30ml chất hóa cứng gốc carbodiimide (BASF Astacin® Härter CT). Chất hóa cứng được tạo huyền phù trong 100ml nước để cho độ hòa tan tốt hơn trước khi được thêm vào hỗn hợp. Lớp phủ làm khô trong lò mà nguyên liệu được vận chuyển vào trong đó sau khi phủ lớp phủ và được cho dừng trong đó trong khoảng 3 phút. Sau đó, lớp có độ dày xấp xỉ 400 micromét của hệ phản ứng polyuretan (có gốc là tiền polyme MDI và các rượu polyhydric PTHF, được kiểm soát nhiệt độ ở 25°C) được phủ bằng đầu trộn phun được dẫn hướng bởi robot. Sau đó, nguyên liệu được dẫn đi qua lò được kiểm soát nhiệt độ ở 100 độ chỉ để thoát ra khỏi đó sau khoảng 90 giây. Sau đó, nền dệt (Baiksan® 0,8mm Softlin S 100) được phủ, dưới áp suất thấp, lên PU chưa được hóa cứng hoàn toàn. Sau đó, polyuretan được hóa cứng trong lò thứ 3 ở 120 độ và thoát ra khỏi lò sau 4 phút. Sau đó, da nhân tạo hoàn thiện có thể được bóc khỏi giấy tách.

Sản phẩm thu được theo sáng chế thỏa mãn các yêu cầu đặc trưng của các nguyên liệu phía trên cho giày dép về độ bền dẻo, độ dính giữa lớp phủ trên cùng và lớp giữa polyuretan và độ dính giữa lớp giữa polyuretan và lớp nền.

**Yêu cầu bảo hộ**

1. Quy trình sản xuất da nhân tạo bao gồm lớp phủ trên cùng, lớp polyuretan và lớp nền tùy ý, quy trình này bao gồm các bước:
  - i) chuẩn bị lớp tách,
  - ii) phủ một hoặc nhiều lớp phủ trên cùng lên lớp tách để tổng độ dày lớp phủ trên cùng nằm trong khoảng từ 1 đến 500  $\mu\text{m}$ ,
  - iii) phủ các thành phần hệ polyuretan thứ nhất bao gồm thành phần isoxyanat (A) và thành phần rượu polyhydric (B) lên lớp phủ trên cùng để tạo ra lớp polyuretan thứ nhất, trong đó chỉ số isoxyanat của các thành phần hệ polyuretan thứ nhất nằm trong khoảng từ 101 đến 140,
  - iv) tùy ý phủ tiếp các thành phần hệ polyuretan khác lên lớp polyuretan thứ nhất để tạo ra các lớp polyuretan khác,
  - v) tùy ý phủ lớp nền lên các thành phần hệ polyuretan,
  - vi) hóa cứng các thành phần hệ polyuretan để tạo ra lớp polyuretan, và
  - vii) tách lớp tách ra khỏi lớp phủ trên cùng,

trong đó tổng độ dày của lớp polyuretan thứ nhất và tùy ý các lớp polyuretan khác nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20 mm và các thành phần hệ polyuretan là không có dung môi.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này là quy trình liên tục.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lớp phủ trên cùng là lớp phủ trên cùng có gốc là chất phân tán polyuretan chứa nước.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó lớp polyuretan có tổng độ dày nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 milimét.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó một hoặc nhiều lớp của các thành phần hệ polyuretan bao gồm chất tạo khí (c).
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó một hoặc nhiều lớp của các thành phần hệ polyuretan bao gồm chất độn (d).
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó các thành

phần hệ polyuretan bao gồm dưới dạng thành phần isoxyanat (A) là tiền polyme polyisoxyanat có thể thu được bởi phản ứng của 4,4'-MDI với polytetrahydrofuran.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó thành phần rượu polyhydric (B) bao gồm polytetrahydrofuran.
9. Quy trình theo điểm 8, trong đó thành phần rượu polyhydric (B) bao gồm polytetrahydrofuran và 1,4-butandiol.
10. Quy trình theo điểm 8 hoặc 9, trong đó các thành phần hệ polyuretan (A) và/hoặc (B) bao gồm từ 40% đến 70% khối lượng polytetrahydrofuran, dựa trên tổng khối lượng các thành phần (A) và (B).
11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó các thành phần hệ polyuretan (A) và/hoặc (B) bao gồm chất làm dẻo.
12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó các thành phần hệ polyuretan được phủ bằng cách phủ dùng lưới phủ.
13. Quy trình theo điểm 12, trong đó chất xúc tác có thể hoạt hóa bằng nhiệt (e) được sử dụng.
14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó các thành phần hệ polyuretan được phủ bằng cách phun.